

IB/2004/03513

# Ministero delle Attività Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002110. ✓**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

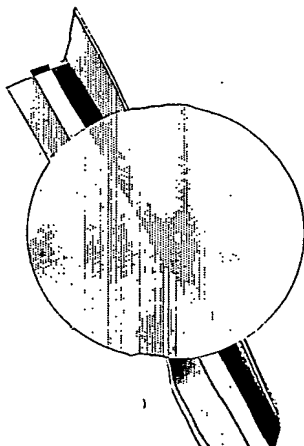
ROMA li..... 15 NOV. 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta  
*Giampietro Carlotta*

ST AVAILABLE COPY

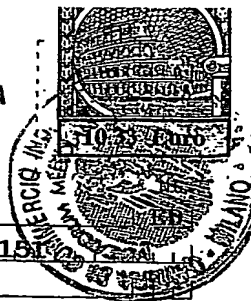


## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



### A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **POLITECNICO DI MILANO**

Residenza **MILANO MI**

codice **0437662015**

2) Denominazione

Residenza

codice

### B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **CATTANEO Elisabetta ed altri**

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza **Perani Mezzanotte & Partners**

via **Piazza San Babila**

n. **5**

città **Milano**

cap **20122**

(prov) **MI**

### C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

### D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scd)

gruppo/sottogruppo

**"Miscela polimerica comprendente un derivato di polifluorene e impiego della stessa come dispositivo ottico"**

### ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐

NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

### E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **VIRGILI Tersilla**

3) **MARINOTTO Daniele**

2) **LANZANI Guglielmo**

4)

### F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1)

2)

SCIOGLIMENTO RISERVE  
Data

### G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

### H. ANNOTAZIONI SPECIALI

### DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **1** **PROV** n. pag. **21**

Doc. 2) **1** **PROV** n. tav. **05**

Doc. 3) **1** **RIS**

Doc. 4) **1** **RIS**

Doc. 5) **1** **RIS**

Doc. 6) **1** **RIS**

Doc. 7) **1**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale **dichiaraz. sostit.**

designazione inventore .....

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

autorizzazione o atto di cessione .....

nominativo completo del richiedente

| SCIOGLIMENTO RISERVE       |               |
|----------------------------|---------------|
| Data                       | N° Protocollo |
| / /                        | / /           |
| / /                        | / /           |
| / /                        | / /           |
| / /                        | / /           |
| confronta singole priorità |               |
| / /                        | / /           |

8) attestati di versamento, totale Euro **291,80**

COMPILATO IL **31/10/2003**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

obbligatorio

CONTINUA SI/NO **NO**

**Elisabetta CATTANEO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO**

**MILANO**

codice **1155**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

**MI2003A 002110**

Reg. A.

L'anno

**DUEMILATRE**

, il giorno

**TRENTUNO**

, del mese di

**OTTOBRE**

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda corredata di n.

**00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

### I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

**Dennis Pave**

L'UFFICIALE ROGANTE

**M. CORTONESE**

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M/120034002110 REG. A

DATA DI DEPOSITO

3/10/2003 ✓

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

"Miscela polimerica comprendente un derivato di polifluorene e impiego della stessa come dispositivo ottico"

## L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad una miscela polimerica comprendente un polimero trasparente ad un lunghezza d'onda maggiore di 300 nm e poli(9,9-XY-fluorene), in cui X e Y sono indipendentemente l'uno dall'altro una catena idrocarburica satura o non satura, lineare o ramificata  $C_1-C_{12}$  e il detto poli(9,9-XY-fluorene) è sostanzialmente disperso come catene isolate ad una densità di catene isolate nel detto polimero trasparente di al massimo  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . In particolare viene descritta la miscela di polimetilmetacrilato e poli(9,9-diottil-fluorene), un film polimerico ottenuto con tale miscela e l'impiego di tale film come commutatore ottico.



## M. DISEGNO

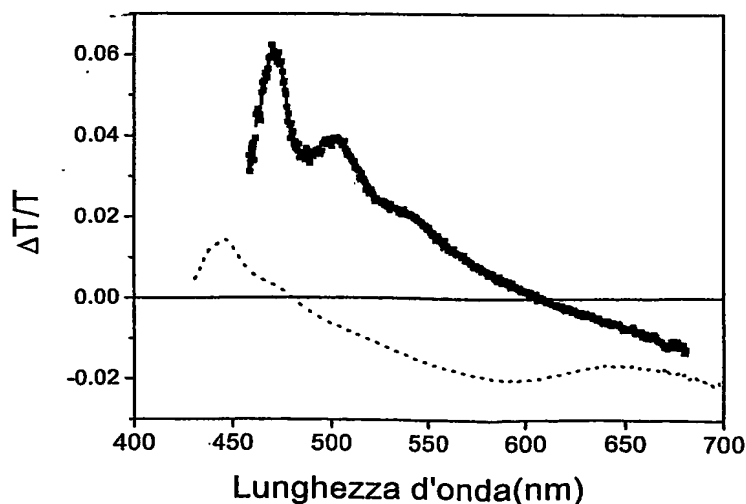


FIG. 1



Titolare: Politecnico di Milano

DESCRIZIONE

\*\*\* \* \*\*\*

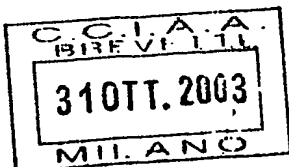
MI 20034002110

5        La presente invenzione concerne una miscela  
polimerica di un polimero trasparente ad una lunghezza  
d'onda di almeno 300 nm e un polimero fluorenico per  
l'uso come materiale ottico. In particolare, essa è  
relativa all'uso di tale materiale come dispositivo  
10    ottico di commutazione.

E' noto che un polimero trasparente ad una  
determinata lunghezza d'onda corrisponda ad un  
polimero che presenta una buona capacità di  
trasmissione della luce con deboli fenomeni di  
15    assorbimento.

Il polimetilmetacrilato, abbreviato con PMMA, è  
un polimero olefinico, acrilico, dotato di una elevata  
trasparenza e avente una buona capacità di  
trasmissione della luce. Grazie a questa sua notevole  
20    proprietà, il PMMA trova impiego ormai da vari anni  
come costituente di base per fibre ottiche plastiche  
e, in generale, viene comunemente impiegato come  
materiale inerte di base nelle applicazioni ottiche.

Il polifluorene, materiale polimerico anch'esso



  
Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(in proprio e per gli altri)

trasparente nella zona del visibile, è un idrocarburo aromatico, policiclico, noto per le sue proprietà ottiche di emissione nel visibile sotto eccitazione. Tale polimero allo stato solido presenta lunghe catene di atomi di carbonio con legami coniugati ed è caratterizzato da forti interazioni intermolecolari e intramolecolari, che ne determinano la capacità di assorbimento ed emissione del materiale polimerico finale. Per esempio, è noto l'impiego del polifluorene allo stato solido in dispositivi ottici, quali led blu.


Nel campo del visibile, tra i vari polimeri fluorenici, è stato studiato, in particolare, il poli(9,9-diottil)fluorene, abbreviato PFO, le cui caratteristiche spettrali sono state descritte in letteratura mediante esperimenti di fotoeccitazione ottica [Krabeel B. et al. "Unified picture of the photo excitations in phenylene-based conjugated polymers: Universal spectral and dynamical features in subpicosecond transient absorption", *Phys. Rev B* 61(12)8501 (2000)]. In particolare esso presenta assorbimento a lunghezze d'onda inferiori a 400 nm, una emissione stimolata (SE), ovvero una banda di guadagno, da 440 nm a 500 nm, un assorbimento fotoindotto (PA) tra 510 e 650 nm, con picco a 580 nm,

  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

e un secondo assorbimento fotoindotto tra 660 e 850 nm, con picco a 780 nm. A causa delle sue caratteristiche spettrali esso presenta un grafico di fotoluminescenza, quando sottoposto ad eccitazione, 5 caratterizzato da una banda piuttosto allargata e quindi non strutturata, con specificatamente una emissione stimolata piuttosto ristretta.

Queste proprietà di emissione nel visibile dei polimeri fluorenici, se da un lato hanno permesso il 10 loro uso in dispositivi tipo led, dall'altro ne hanno impedito l'uso in dispositivi ottici di elaborazione del segnale, dove si richiede la formazione, sotto stimolazione, di una certa banda di guadagno strutturata e allargata nella regione di interesse del 15 dispositivo.

Sono state descritte in letteratura miscele di polimetilmetacrilato e poli(9,9-diottil)fluorene, specificatamente nel campo della microscopia in UV. In questo caso, dopo la formazione di film sottili della 20 miscela in concentrazioni iniziali da 1 a 50% di PFO in PMMA, attraverso la tecnica d'investigazione chiamata NSOM (UV scanning near-field optical microscopy), si è osservato che la dispersione del PFO in PMMA era disomogenea, predominando la separazione 25 dei due polimeri. Non è stato riportato alcun

  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

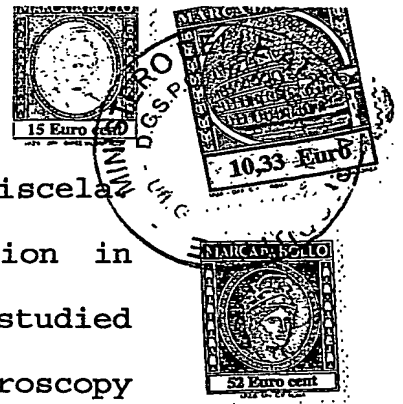
comportamento derivante dalla presenza della miscela  
[Chappell J. And Litzey D.G. "phase separation in  
polyfluorene-polymethylmethacrylate blends studied  
using UV-near field microscopy" Journal of microscopy  
209, 188-193].


Si è sorprendentemente trovato che è possibile  
ottenere e caratterizzare miscele polimeriche di un  
polimero trasparente e del polifluorene con alterate  
caratteristiche spettrali rispetto al polifluorene  
singolarmente considerato.

Scopo della presente invenzione è quindi fornire  
una miscela polimerica comprendente polifluorene, che  
presenti una banda di guadagno strutturata che ne  
permetta l'impiego come materiale otticamente attivo  
nella regione del visibile.

E' altresì scopo dell'invenzione fornire un  
materiale ottico che sia impiegabile come commutatore  
ottico nella regione del visibile.

Gli scopi più sopra sono stati raggiunti  
attraverso la miscela polimerica di un polimero  
trasparente e di un polimero fluorenico come  
indicato in rivendicazione 1. Dove si indica la  
densità del polimero fluorenico si intende il numero  
di catene isolate del polimero fluorenico per unità  
volumetrica in  $\text{cm}^{-3}$ . Per i valori di tale densità,



  
Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

quando si usa il termine "circa" si intende una  
variabilità del valore di  $\pm 0,5$  sulla mantissa. Per  
dispositivo ottico si intende un dispositivo in grado  
di elaborare un segnale ottico. In questo contesto,  
5 per "materiale otticamente attivo", si intende un  
materiale che sia in grado di avere una banda di  
guadagno, corrispondente alla banda di emissione  
stimolata del materiale, strutturata e nella regione  
di interesse, che nel caso della presente invenzione  
10 è la regione del visibile.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi  
dell'invenzione risulteranno dalla seguente  
descrizione dettagliata fatta in riferimento ad un  
esempio di realizzazione dell'invenzione dato a  
15 titolo esemplificativo e non limitativo e alle  
allegate figure in cui:

la figura 1 è un grafico delle caratteristiche  
spettrali della miscela secondo l'invenzione (-■-) e  
del PFO in stato solido(.....);

20 la figura 1a è un grafico della luminescenza  
della miscela secondo l'invenzione(-■-)e del PFO in  
stato solido(.....);

la figura 2 è un grafico dell'anisotropia  
fotoindotta della miscela secondo l'invenzione e

25 la figura 2a è un grafico dell'anisotropia



fotoindotta del PFO in stato solido; e


la figura 3 è un grafico di rappresentazione della curva di trasmissione normalizzata in un esperimento a 3 impulsi del materiale secondo l'invenzione.

L'invenzione ha quindi come oggetto una miscela comprendente un polimero trasparente ad una lunghezza d'onda maggiore di 300 nm e poli(9,9-XY-fluorene), in cui X e Y, ciascuno indipendentemente, sono una catena idrocarburica satura o non satura, lineare o ramificata  $C_1-C_{12}$  e il detto poli(9,9-XY-fluorene) è sostanzialmente disperso come catene isolate ad una densità di catene isolate nel detto polimero trasparente di al massimo  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Preferibilmente X e Y sono indipendentemente una catena idrocarburica, satura, lineare  $C_1-C_{12}$ , più preferibilmente  $C_6-C_9$  e, ancora più preferibilmente, essi sono due catene alchiliche lineari sature uguali.

Secondo una forma di realizzazione preferita, X e Y sono due catene di ottile, per cui poli(9,9-XY-fluorene) è il PFO (poli(9,9-diottil-fluorene)).


Il detto polimero trasparente può essere un polimero trasparente in un intervallo da 300 nm a 900 nm e ancora più preferibilmente da 320 a 750 nm. Esso

  
Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

può essere scelto dal gruppo consistente in polimetilmetacrilato, polistirene, policarbonato, preferibilmente esso è PMMA.

Senza voler essere legati ad alcuna teoria la miscela secondo l'invenzione è risultata otticamente attiva nella regione del visibile secondo gli scopi dell'invenzione per la sola presenza del polimero fluorenico in catene isolate. Pertanto si ritiene che la coniugazione dei doppi legami in assenza di interazioni intercatena, tipiche del materiale fluorene allo stato solido, sia responsabile dello spettro di emissione stimolata differente da quello ottenuto con la coniugazione turbata dalle interazioni intermolecolari, come sarà dettagliatamente dimostrato in seguito.

Poiché non si desidera una polimerizzazione dei due polimeri, la miscela secondo l'invenzione può essere preparata mediante miscelazione diretta dei due polimeri componenti allo stato solido, a temperatura e pressione ambiente in un adatto solvente inerte o i due polimeri possono essere preventivamente portati allo stato liquido e quindi miscelati. All'ottenimento della soluzione limpida si allontana il solvente. Preferibilmente i due polimeri vengono addizionati in un rapporto

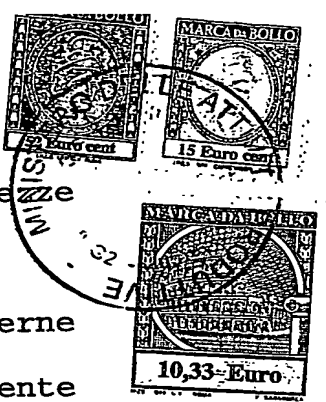
  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
N. Iscr ALBO 873 BM  
(in proprio e per gli altri)


9  
(Polifluorene): (polimero trasparente a lunghezze  
d'onda maggiori di 300 nm) di 1:10.

In un aspetto ulteriore, l'invenzione concerne  
altresì un materiale polimerico solido otticamente  
5 attivo della miscela secondo l'invenzione.

Preferibilmente il detto materiale solido  
otticamente attivo è un film della miscela  
dell'invenzione. Ancora più preferibilmente è un film  
sottile di spessore inferiore a 1µm, che presenta un  
10 banda di guadagno da 450 a 610 nm con un guadagno  
massimo di 2500 db/cm. In un ulteriore aspetto,  
l'invenzione concerne anche l'impiego di tale  
materiale polimerico otticamente attivo come  
dispositivo di commutazione secondo la rivendicazione  
15 17. Preferibilmente il materiale polimerico  
otticamente attivo per tale impiego è sotto forma di  
film polimerico della miscela e presenta una  
modulazione del guadagno di circa 100 nm, da 530 a  
610 nm.

20 L'invenzione verrà ora descritta in dettaglio in  
riferimento ad un esempio di preparazione di un film  
polimerico solido e ad una serie di prove per la  
valutazione delle caratteristiche ottiche del  
materiale, nonché ad una prova sperimentale per la  
25 valutazione del materiale ottico come commutatore



  
Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
N. Iscr ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

ottico. L'esempio di preparazione e le prove sperimentali sono fornite a titolo esemplificativo dell'invenzione ed in nessun modo dovranno essere interpretate come limitative dell'invenzione, essendo  
5 il tecnico medio in grado di proporre alterazioni, modificazioni tutte rientranti nell'ambito delle rivendicazioni annesse.

#### Esempio

In una fialetta di vetro sono stati introdotti  
10 in sequenza 50 mg di polimetilmetacrilato e 5 mg di poli(9,9-diottilfluorene) e 1,2 ml di toluene. L'aggiunta dei componenti è stata effettuata a temperatura e pressione ambiente. La soluzione è stata quindi riscaldata ad una temperatura al di  
15 sotto del punto di ebollizione del toluene al fine di sciogliere completamente i solidi. Una volta che la soluzione è risultata limpida essa è stata depositata su di un substrato di vetro mediante la tecnica drop cast, che prevede il deposito della miscela in fase  
20 liquida sul substrato mediante aggiunta goccia a goccia della soluzione e la evaporazione del solvente, in questo caso toluene, in un ambiente chiuso, quale per esempio una campana di vetro, per evitare contaminazioni esterne.

25 Si è quindi ottenuto un film polimerico di

  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

spessore di circa 1  $\mu\text{m}$ .

Tale film è stato quindi sottoposto ad una serie di esperimenti per dimostrarne le proprietà ottiche.

Esempio 2: Studio delle caratteristiche  
5 spettrali del materiale ottico

Il film solido ottenuto dall'esempio 1 è stato sottoposto ad un esperimento pompa-sonda convenzionale [Lanzani G et al. "Photophysics of Methyl-substituted Poly(para-phenylene)-type Ladder  
10 Polymers" in "Semiconducting polymers-Chemistry, Physics and Engineering", P. Van Hutten, Wiley-VCH, Weinheim, 235 (2000)]. Secondo questa tecnica il campione è stato eccitato da due impulsi diversi: uno di sonda, poco intenso, e l'altro di pompa, molto  
15 intenso, per valutare la differenza di trasmissione normalizzata della sonda in presenza o in assenza dell'impulso di pompa. La pellicola è stata quindi sottoposta a due impulsi nella banda di assorbimento del PFO solido, il primo di pompa in corrispondenza  
20 di 390nm e il secondo di sonda corrispondente ad una luce bianca continua (440-1000 nm), con un ritardo della sonda di 2 ps. E' stata ottenuta la curva (-■-) del grafico di Figura 1, dove sulle ascisse è stata riportata la lunghezza d'onda e sulle ordinate il

valore di trasmissione della sonda

normalizzato ( $\Delta T/T_{\text{senzapompa}}$ ), in cui  $\Delta T$  è  $T_{\text{pompa}} - T_{\text{senzapompa}}$ .

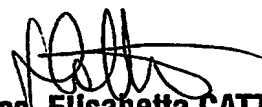
Facendo riferimento alla figura 1 il materiale secondo l'invenzione presentava una banda SE molto  
 5 ampia e strutturata da 430 a 610 nm con picchi a 470 nm, 500 nm e 540 nm e un inizio dell'assorbimento fotoindotto a 680 nm. Si è quindi effettuato il confronto con la curva (----) generata dal PFO qualora in stato solido ed è risultata evidente la  
 10 banda di guadagno del film polimerico nella regione del visibile da 450 nm a 610 nm. Come indicato più sopra, la presenza di un allargamento della banda di guadagno nella regione di emissione stimolata in corrispondenza delle lunghezze d'onda del visibile ha  
 15 dimostrato le proprietà vantaggiose ottiche del materiale secondo l'invenzione, che viene così definito materiale "otticamente attivo".

Il guadagno ( $g$ ) per un film di spessore  $d$  è stato ottenuto direttamente dalla misura di pompa-  
 20 sonda. Per ottenere la misura in decibel (db) si è impiegata la seguente relazione:

$$g(\text{db}) = 10 \log_{10} \left( \frac{\Delta T}{T} + 1 \right)$$

Dal grafico in Fig 1 sono stati presi i valori



  
 Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
 N. Iscr. ALBO 873 BM  
 (In proprio e per gli altri)

$\Delta T/T$  e sono stati estrapolati i diversi valori di guadagno. Vengono riportati più sotto in tabella tre esempi di valori di guadagno corrispondenti a tre differenti valori di  $\Delta T/T$ :

| Lunghezza d'onda | Guadagno   |
|------------------|------------|
| 450 nm           | 2500 db/cm |
| 530 nm           | 860 db/cm  |
| 610 nm           | 0 db/cm    |

5

Si è quindi proceduto a stimare la densità delle catene isolate, che è stata definita  $N_0$ . Essa è stata stimata attraverso misure di pompa-sonda effettuate sul campione con la seguente procedura.

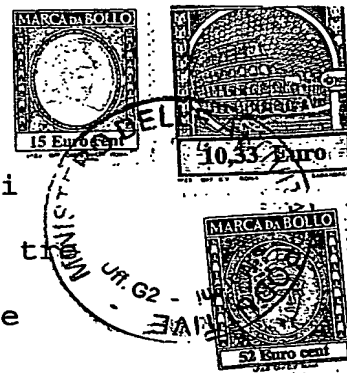
10 Si è impiegata la seguente formula per calcolare  $N_1$ , corrispondente numero degli stati eccitati:

$$\Delta T/T = \sigma_{1-n} N_1 d$$

dove  $\sigma_{1-n} = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  ed è la sezione d'urto della transizione  $S_1-S_n$  (dal primo all'n-esimo stato di singoletto eccitato), e

$d = 1 \text{ }\mu\text{m}$  ed è lo spessore del film.

Dalla spettro di  $\Delta T/T$ , mostrato in Figura 1, si è ricavato il valore di  $\Delta T/T$  a 680 nm, corrispondente alla transizione  $S_1-S_n$ , ed è esso è risultato pari a  
20 circa 0,012. Pertanto applicando la formula più sopra



  
Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

si è ricavato il valore di  $N_1$  pari a circa  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La densità delle catene isolate nello stato fondamentale,  $N_0$ , è stata calcolata dalla seguente formula

$$N_0 = N_1 / (F \cdot \sigma_{0-1})$$


dove  $\sigma_{0-1} = 6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  è la sezione trasversale della transizione  $S_0-S_1$  (dallo stato fondamentale al primo stato eccitato di singoletto), ed

$F (3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2})$  il flusso di fotoni per impulso d'eccitazione ed  $N_1$  e  $N_0$  hanno i significati più sopra detti.

Pertanto effettuando le sostituzioni si è ottenuta, nell'esempio a 680nm una densità pari a circa  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

L'esperimento è stato ripetuto con altri valori di  $\Delta T/T$  e sono stati ottenuti dei valori di densità nell'intervallo di circa  $1 \cdot 10^{18}$  e circa  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

E' stato anche misurato e riportato in figura 1a lo spettro di fotoluminescenza del materiale ottico secondo l'invenzione (-■-) ed esso è stato messo a confronto con lo spettro del PFO (---). Come è evidente dalla figura 1a, il materiale secondo l'invenzione presentava uno spettro più strutturato rispetto allo spettro del solo PFO, che risultava

  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
 N. Iscr. ALBO 873 BM  
 (In proprio e per gli altri)




meno definito.

A conferma delle proprietà ottiche chiaramente differenti del materiale ottico secondo l'invenzione rispetto al PFO, durante l'esecuzione  
 5 dell'esperimento pompa-sonda, si è anche misurata l'anisotropia fotoindotta mediante tecniche convenzionali. I risultati sono stati riportati in figura 2 (per il materiale secondo l'invenzione) e in figura 2a (per il PFO), dove sulle ordinate è stata  
 10 riportata l'anisotropia e sulle ascisse il tempo. La valutazione è stata effettuata alle lunghezze d'onda di 680 nm (\_\_\_\_), 470 nm (-■-) e 560 nm (-□-). Come è evidente dalle figure annesse, l'anisotropia del materiale dell'invenzione in differenti punti dello  
 15 spettro visibile era costante nel tempo rispetto al PFO allo stato solido, che, sottoposto ad eccitazione, perdeva la propria polarizzazione velocemente. --


Dagli esempi più sopra, sono evidenti i  
 20 risultati sorprendenti ottici del materiale secondo l'invenzione, il quale, presentando una banda di guadagno nel visibile trova impiego come materiale otticamente attivo in tali lunghezze d'onda.

#### ESEMPIO 3: ESPERIMENTO A 3 IMPULSI

25 Il film ottenuto secondo l'esempio 1 è stato

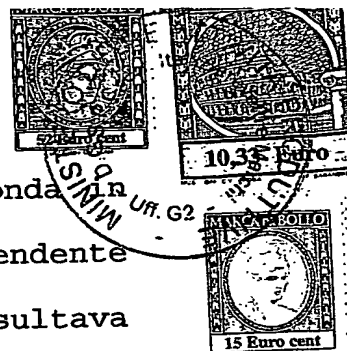
  
 Dott.ssa **Elisabetta CATTANEO**  
 N. Iscr. ALBO 873 BM  
 (in proprio e per gli altri)

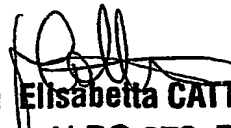
sottoposto ad un esperimento a 3 impulsi. Tale prova consiste nel ripetere l'esperimento a due impulsi sonda-pompa sopra descritto e aggiungere un ulteriore segnale, definito di spinta. Pertanto, il film polimerico è stato sottoposto ai seguenti tre segnali: un segnale di pompa a 390 nm, un segnale di sonda a 590 nm e un segnale di spinta a 780nm. Il segnale di spinta è stato introdotto a circa 1,5 ps dopo il segnale di pompa. La trasmissione normalizzata ( $\Delta T/T_{\text{senzapompa}}$ ) del segnale di sonda (-□-) è stata riportata nel grafico in funzione del ritardo di sonda, come rappresentato in figura 3. Sono altresì state indicate le curve della trasmissione normalizzata nell'esperimento a due impulsi (\_\_\_\_) e del segnale di spinta (----). Facendo riferimento alla curva di trasmissione del segnale di sonda nell'esperimento a due impulsi (\_\_\_\_), è stato osservato che essa si sovrapponeva alla curva del segnale di spinta (----). Analizzando l'andamento della curva di trasmissione della sonda(-□-), la somma degli effetti di questi due segnali portava all'annullamento istantaneo del segnale positivo di guadagno dopo circa 2 ps, che successivamente riprendeva ad aumentare, seppur con una trasmissione

  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

normalizzata inferiore alla trasmissione di sonda in un esperimento a due impulsi (\_\_\_\_). Il sorprendente risultato di avere un guadagno che risultava annullato alla applicazione di un ulteriore impulso, ha suggerito l'uso del materiale polimerico secondo l'invenzione come commutatore ottico. La commutazione avveniva su una banda più ristretta di circa 100 nm, da 530 nm a 610 nm. Poiché la cinetica di recupero rilevata si concludeva in circa 2 ps, la modulazione ottica operava ad una frequenza di 300 GHz. Senza voler essere legati ad alcuna teoria, il comportamento da commutatore ottico è stato giustificato supponendo che il terzo impulso di spinta separasse gli stati eccitati del fluorene in catena singola formando cariche. Il segnale di assorbimento di quest'ultime annullava quindi completamente quello di guadagno (banda di emissione stimolata) - e naturalmente con la ricombinazione delle cariche ricompariva il segnale di guadagno.

Dagli esperimenti riportati nell'esempio 2 e nell'esempio 3 in unione alle figure 1 e 3 è evidente che la sorprendente formazione di una banda di guadagno ben strutturata nel visibile permette l'impiego della miscela secondo l'invenzione come dispositivo ottico efficace e veloce. In particolare

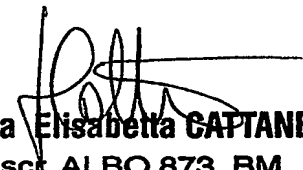


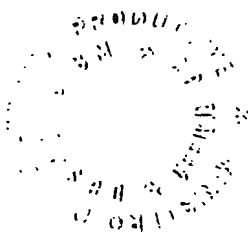
  
**Dott.ssa Elisabetta CATTANEO**  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(In proprio e per gli altri)

# BEST AVAILABLE COPY

18

la presente invenzione permette la progettazione di  
commutatori ottici, non escludendo la progettazione  
di commutatori elettroottici mediante l'applicazione,  
sul dispositivo ottico della miscela polimerica con  
5 catene di polifluorene isolate, di un campo elettrico  
in grado di generare cariche che annullano solo  
istantaneamente il segnale di guadagno.

  
**Dott.ssa Elisabetta CAPTANEO**  
N. Iscr ALBO 873 BM  
(in proprio e per gli altri)



## RIVENDICAZIONI

1. Miscela polimerica comprendente un polimero trasparente ad una lunghezza d'onda maggiore di 300 nm e poli(9,9-XY-fluorene), in cui X e Y, ciascuno  
5 indipendentemente, sono una catena idrocarburica  $C_1$ - $C_{12}$ , satura o non satura, lineare o ramificata, e il detto poli(9,9-XY-fluorene) è sostanzialmente disperso come catene isolate ad una densità di catene isolate nel detto polimero trasparente di al massimo  
10  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

2. Miscela secondo la rivendicazione 1, in cui la detta densità di catene isolate nel detto polimero trasparente si situa nell'intervallo tra circa  $1 \cdot 10^{17}$  e circa  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

15 3. Miscela secondo la rivendicazione 2, in cui la detta densità di catene isolate nel detto polimero trasparente si situa è circa  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

4. Miscela secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui X e Y sono  
20 indipendentemente l'uno dall'altro una catena satura lineare  $C_1$ - $C_{12}$ .

5. Miscela secondo la rivendicazione 4, in cui X e Y sono indipendentemente l'uno dall'altro una catena satura lineare  $C_6$ - $C_9$ .

6. Miscela secondo la rivendicazione 5, in cui X e Y sono due catene alchiliche uguali.

7. Miscela secondo la rivendicazione 6 in cui X e Y sono uguali e sono catene di ottile.

5 8. Miscela secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il detto polimero trasparente trasmette luce in un intervallo da 300 nm a 900 nm.

9. Miscela secondo la rivendicazione 8 in cui  
10 l'intervallo di trasmissione del polimero trasparente è da 320 a 750 nm.

10. Miscela secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7 in cui il polimero trasparente è scelto dal gruppo consistente in  
15 polimetilmetacrilato, polistirene, policarbonato.

11. Miscela secondo la rivendicazione 10 in cui il polimero trasparente è polimetilmetacrilato.

12. Procedimento per la preparazione della miscela secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da  
20 1 a 11 comprendente le fasi di:

a) miscelare un polimero trasparente ad un lunghezza d'onda di almeno 300 nm, poli(9,9-XY-fluorene) e un solvente inerte; e

b) allontanare il solvente

25 in cui X e Y sono indipendentemente l'uno

dall'altro una catena idrocarburica satura o satura, lineare o ramificata  $C_1-C_{12}$ .

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui la fase a) avviene a temperatura e pressione ambiente.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 12 o 13 in cui la miscelazione tra il detto polimero trasparente e il detto poli(9,9-XY-fluorene) avviene in un rapporto 10 a 1.

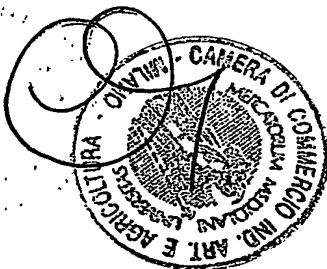
15. Materiale otticamente attivo solido della miscela polimerica di una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 11.


16. Materiale secondo la rivendicazione 15 in cui il materiale è un film polimerico.

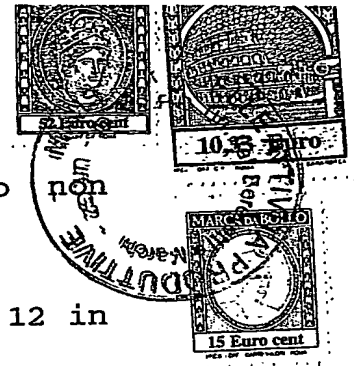
17. Materiale secondo la rivendicazione 15 o 16 in cui la banda di guadagno è da 450 a 610 nm con un guadagno massimo di 2500 db/cm.

18. Impiego del materiale secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 17 come commutatore ottico.

19. Impiego secondo la rivendicazione 18 in cui il materiale presenta una commutazione del guadagno di 100 nm e una frequenza di 300GHz.



  
Dott.ssa Elisabetta CATTANEO  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(in proprio e per gli altri)



MI 2003A002110

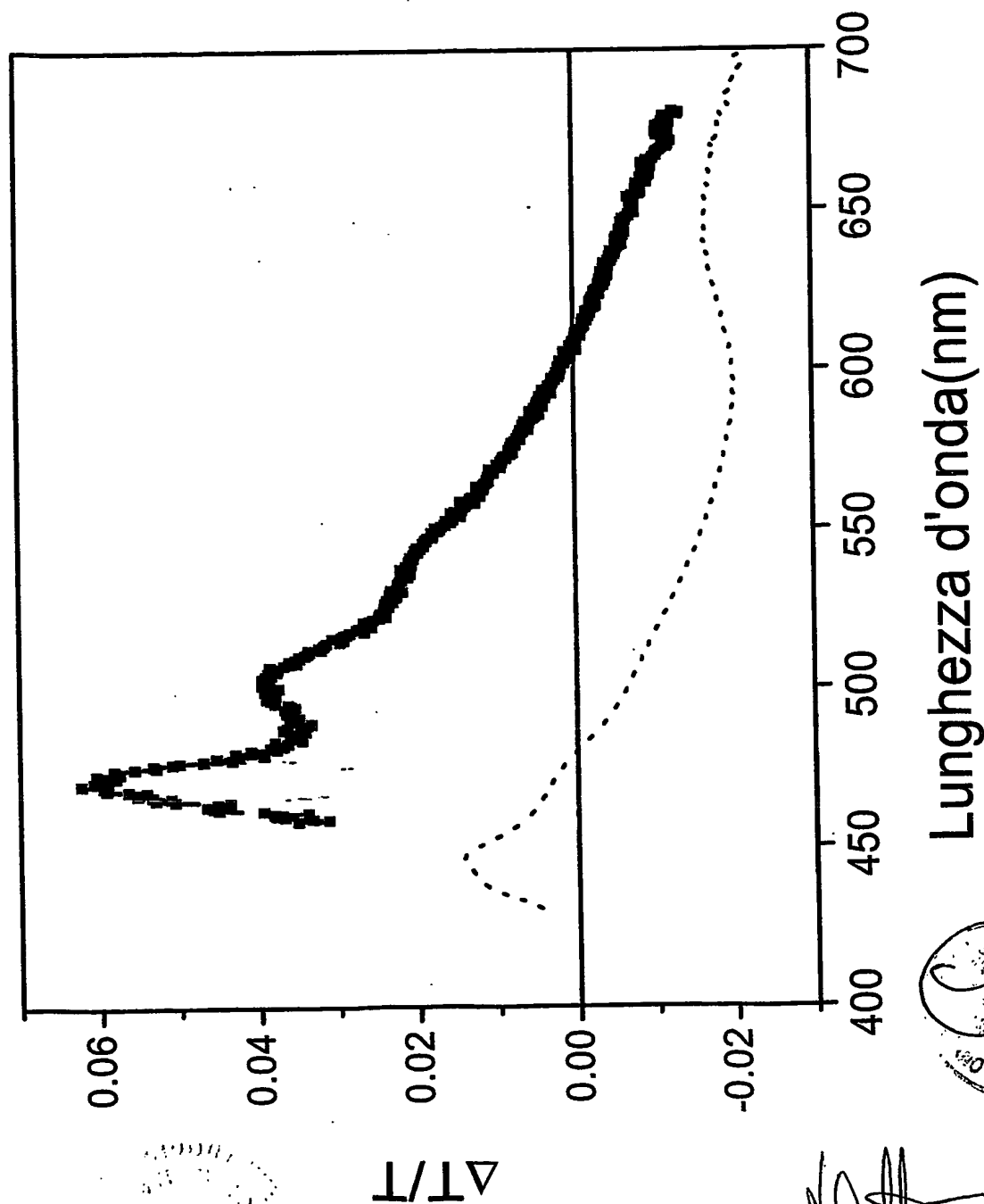
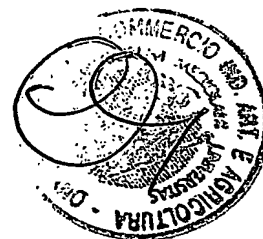


FIG. 1



p.i.: Politecnico di Milano

Dott.ssa Elisabetta CATTANEO

N. Iscr. ALBO 873 BM

(in proprio e per gli altri)



# Fotoluminescenza

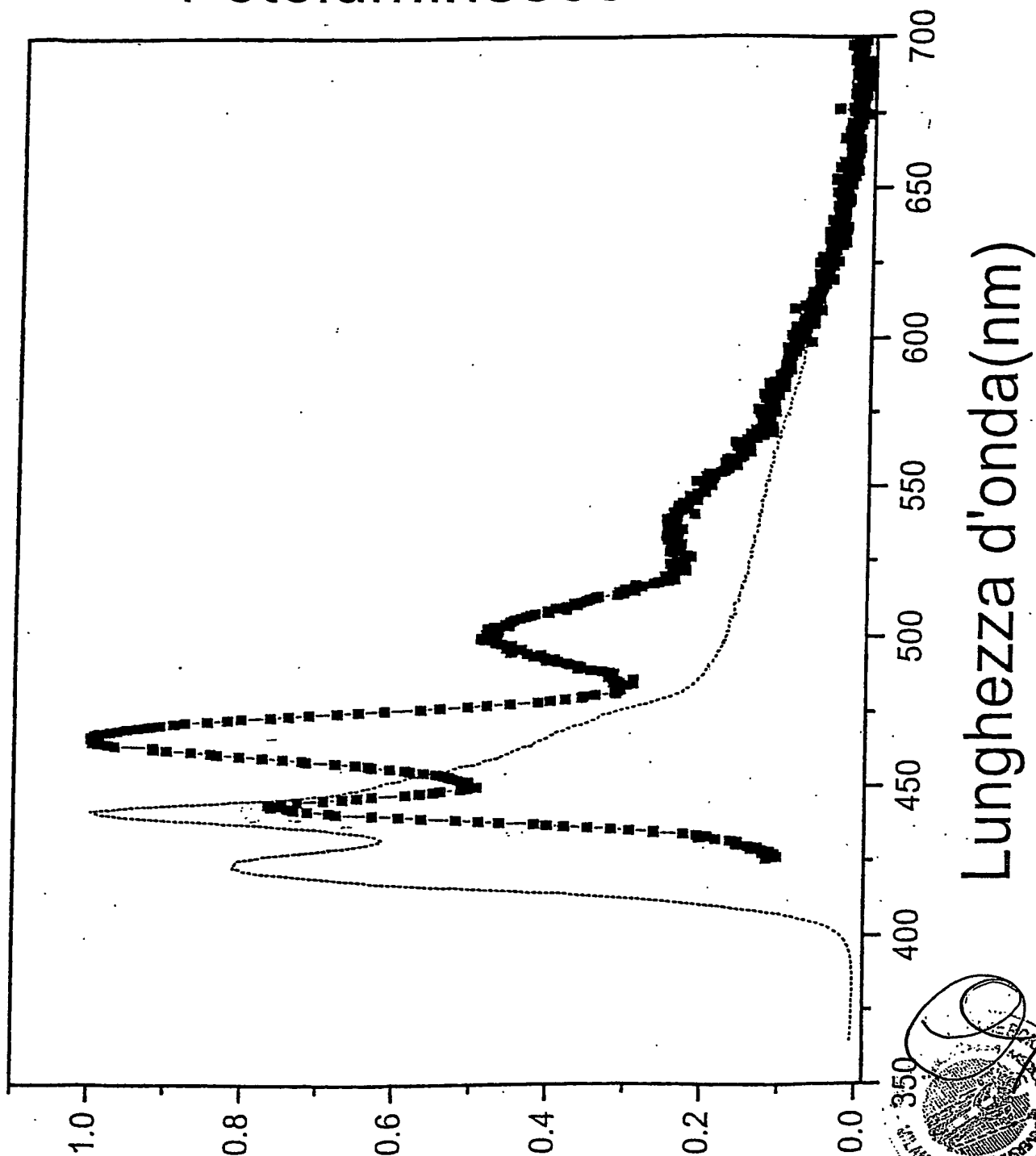
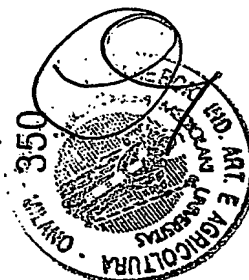


FIG. 1a



p.i.: Politecnico di Milano

Dott.ssa Elisabetta CATTANEO

N. Iscr. ALBO 873 BM

(In proprio e per gli altri)

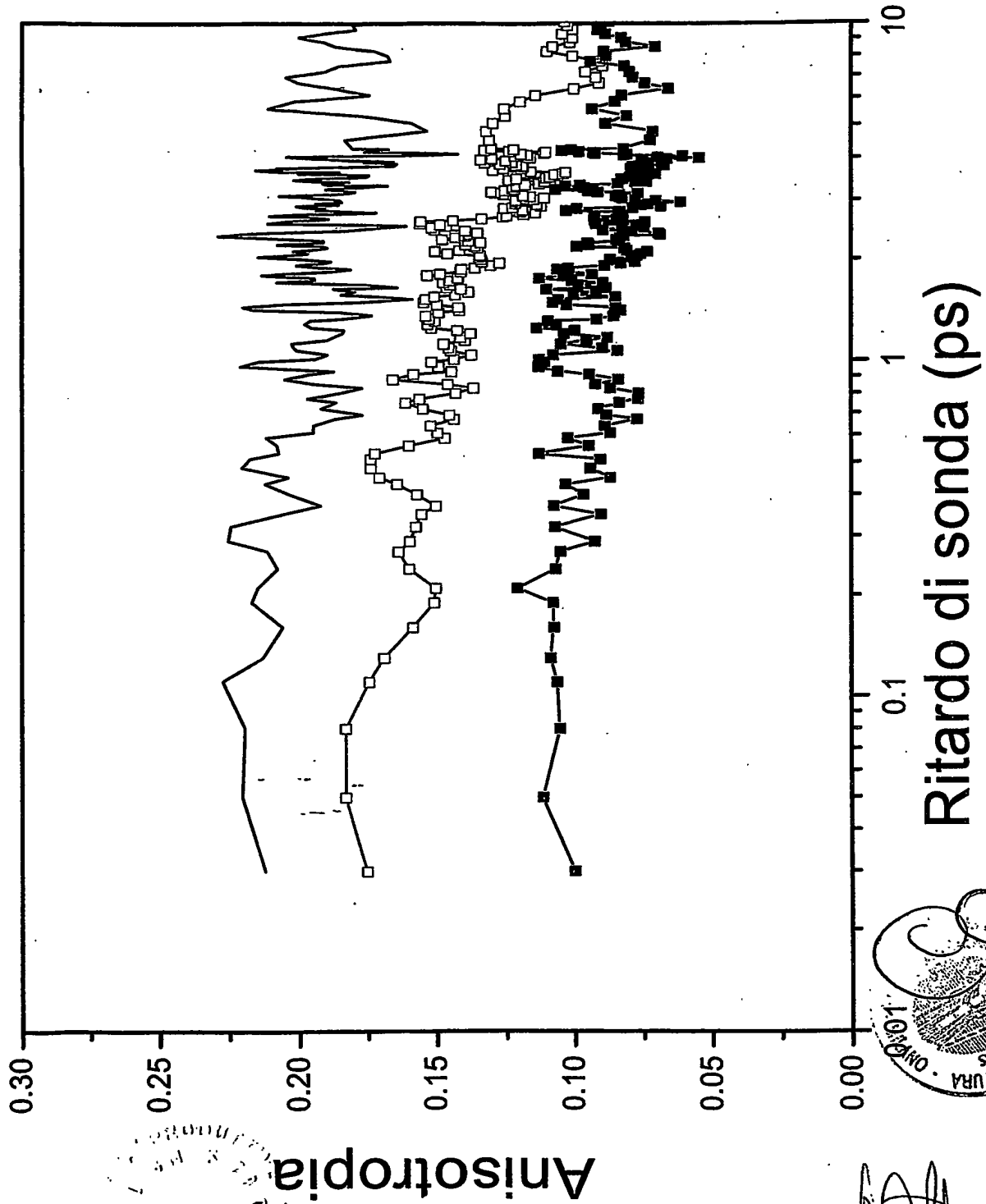
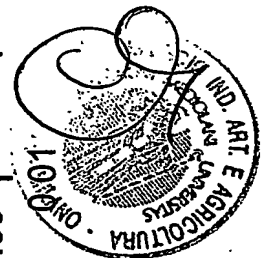
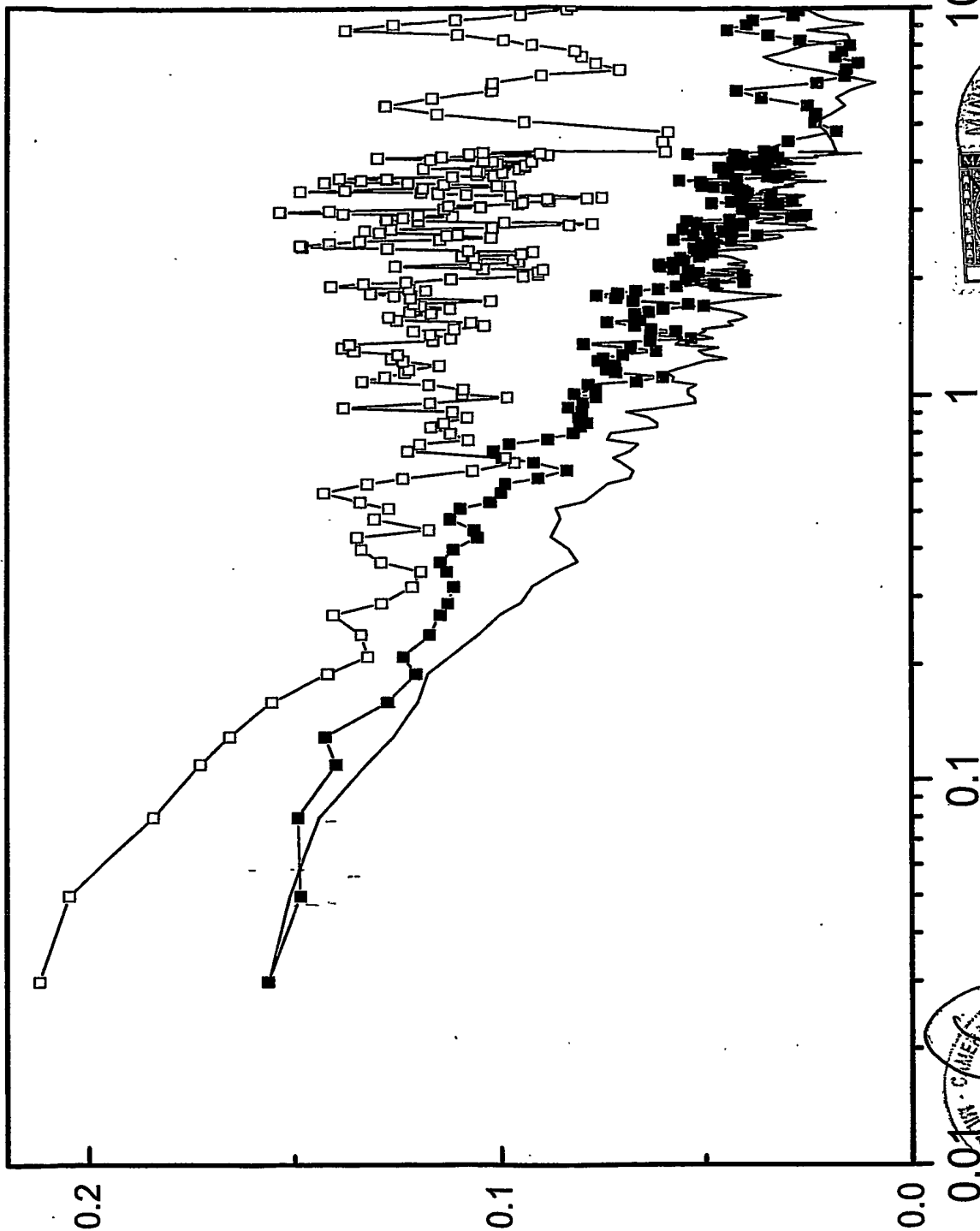


FIG. 2



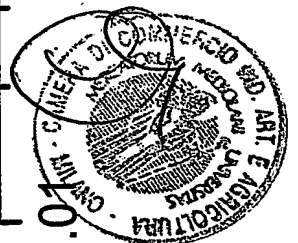
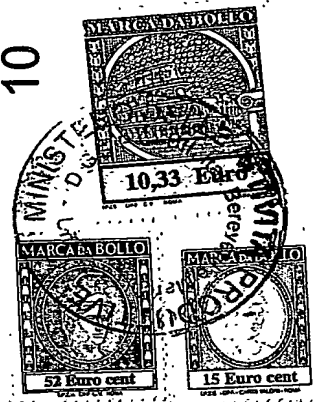
p.i.: Politecnico di Milano

**Dott.ssa Elisabetta CASTANEO**  
 N. Iscr ALBO 873 BM  
 (in proprio e per gli altri)



Ritardo di sonda (ps)

FIG. 2a



p.i.: Politecnico di Milano

Anisotropia

Dott.ssa Elisabetta GATTANEO  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(in proprio e per gli altri)

M 2003A002110

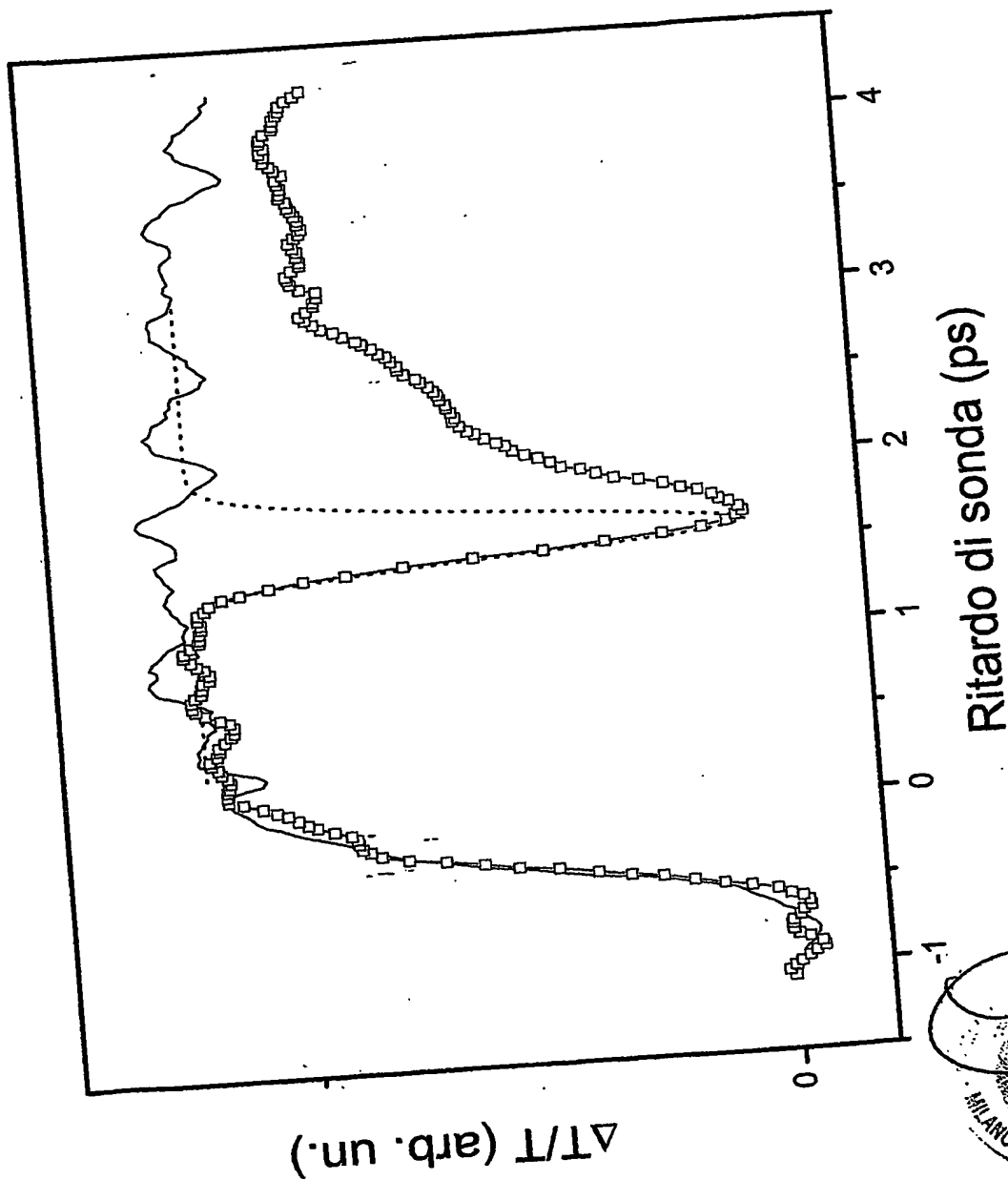
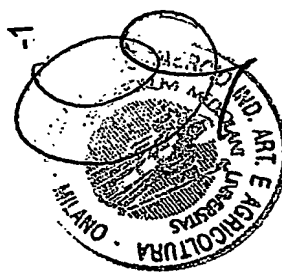


FIG. 3



p.i.: Politecnico di Milano

Dott.ssa Elisabetta CATTANE  
N. Iscr. ALBO 873 BM  
(in proprio e per gli altri)